

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-138039

(P2000-138039A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 2/02		H 0 1 M 2/02	K 5 H 0 1 1
2/08		2/08	K 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z
			B

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-311480	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成10年10月30日 (1998.10.30)	(72) 発明者	原 富太郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74) 代理人	100067736 弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 高い密封性・密着性を確保し、薄型化を図る。

【解決手段】 ラミネートフィルムからなる封入材に素電池が収容されてなる非水電解質電池において、上記封入材を、金属層と、これよりも内側に配される熱融着層とから構成する。熱融着層は、同一のモノマーユニットを含む複数の材料層からなる。これら複数の材料層間には各材料層を構成するプラスチック材料が互いに混在する混在領域が形成され、上記熱融着層は明瞭な界面を持たない連続した膜とされている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラミネートフィルムからなる封入材に素電池が収容されてなる非水電解質電池において、上記封入材は、少なくとも金属層と、これよりも内側に配される熱融着層とを有し、上記熱融着層は、同一のモノマーユニットを含む複数の材料層からなることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記複数の材料層間には各材料層を構成するプラスチック材料が互いに混在する混在領域が形成され、上記熱融着層は明瞭な界面を持たない連続した膜とされていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 上記熱融着層の厚さは $20 \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 上記熱融着層を構成する材料層のうち最も内側に配される材料層は、融点から 5°C 以内の範囲での動的粘弾性率が 15% 以下であるプラスチック材料よりなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 上記融着層を構成する材料層として、厚さ $25 \mu\text{m}$ のフィルムを温度 40°C 、相対湿度 90% の環境下に 24 時間置いたときの水蒸気透過量が 10 g/m^2 以下であるプラスチック材料よりなる層を含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 上記各材料層は、プロピレンをモノマーユニットとして含むポリプロピレンまたはプロピレン共重合体よりなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 上記プロピレン共重合体は、エチレンを共重合成分として含むことを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 上記素電池を構成する電解質が、マトリクス高分子及びリチウム塩を含むゲル電解質又は固体電解質であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 9】 上記素電池を構成する負極は、リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料を含む負極であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 10】 上記リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料が炭素材料であることを特徴とする請求項 9 記載の非水電解質電池。

【請求項 11】 上記素電池を構成する正極は、リチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ラミネートフィルムからなる封入材に素電池を収容してなる非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、ノートブック型パソコンなどをはじめとする電子機器のコードレス化、ポータブル化が進み、薄型、小型、軽量の携帯電子機器が次々と開発されている。また、機器の多様化によって電力使用量が増加し、それら電子機器のエネルギー源である電池、特に二次電池の高容量化に対する要求が高まっている。

【0003】 従来から使用されてきた二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池があり、新たな二次電池としてはニッケル水素電池やリチウムイオン電池が実用化されている。しかしながら、これらの二次電池は電解質として液体を使用しているため、電池からの液もれの問題がある。

【0004】 そこで、このような問題を解決すべく開発されたのが、電解液によって膨潤した高分子ゲルを電解質として使用したポリマーリチウムイオン二次電池である。このポリマーリチウムイオン二次電池の開発により、電池からの液もれの心配がなくなり、小型、軽量、薄型で高いエネルギー密度を有する二次電池が実現可能である。

【0005】 上記のポリマーリチウムイオン二次電池の構成について説明すると、アルミニウム薄板からなる正極集電体には例えば LiCoO_2 と黒鉛からなる活物質が積層され、銅薄板からなる負極集電体の上にはカーボン、コークス、グラファイト等からなる活物質が積層され、これらが電極を形成している。その中間にポリプロピレン、ポリエチレン等からなり、細孔を有する薄膜であるセパレーターが挟み込まれ、これら電極、セパレーターの間にポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) のような高分子ゲル電解質が充填されたサンドイッチ構造となっている。

【0006】 サンドイッチ構造になったこれら素電池 (ユニットセル) は、封入用容器としてアルミニウム箔のような金属薄膜と、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムで構成される封入材でパッケージングされる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、この種の電池は、高度に部品が集積された電子機器のわずかな空間に装着されるために、あらゆる応力に対する柔軟性に富む外装材を用いることが望ましい。我々は既に、電池特性を維持しながら、かつ柔軟性に富んだ封入材によって素子を封入したカード型電池の作成方法を開発している (特開平 8-83596 号公報参照)。

【0008】 また、特開平 8-101356 号公報には、封入袋の最内層のヒートシール用プラスチック層と金属層の間に電解液バリア性に優れた絶縁層を設け、電解液の封入性を向上させる技術が開示されている。

【0009】しかしながら、例えば特開平8-101356号公報記載の方法のように封入材の層構造が多層になればなるほど、各層の接着界面からの気体侵入や、界面接着部分の剥離等、電池の密封性の信頼性がより低下する傾向にある。

【0010】また、各層間を接着するためには少なくとも5ミクロン以上の接着剤層が必要となるために全体の膜厚が厚くなり、その結果として内層全体からの気体透過量が増加することとなる。

【0011】そのため、高い密封性・密着性を有し、かつ薄型である電池封入材用の材料の開発が望まれていた。

【0012】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高い密封性・密着性を有し、かつ薄型である電池封入材を提供することを目的とし、これにより、信頼性が高く、より一層の薄型化が可能な非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、封入材の金属層より内側の層を形成するプラスチック材料に特徴を持たせることによって、高い密封信頼性を有する封入材が得られることを見出した。

【0014】本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであり、ラミネートフィルムからなる封入材に素電池が収容されてなる非水電解質電池において、上記封入材は、少なくとも金属層と、これよりも内側に配される熱融着層とを有し、上記熱融着層は、同一のモノマーユニットを含む複数の材料層からなることを特徴とするものである。

【0015】本発明に記される封入材では、金属箔部分より内側の層には接着剤層が存在しないにもかかわらず、多層構造を有した構造となっている。すなわち、金属箔層よりも内層は連続した層構造を有するプラスチック材料によって構成されている。連続した層構造は例えばホモポリマーとコポリマーのように、分子骨格が類似し、化学的に結合もしくは混合が可能な材料で構成されており、物理的手段で界面剥離が困難な層構造を形成している。層構造を形成している材料はそれぞれ異なる物性を有しており、例えば、耐電解液性に優れた材料と熱融着性に優れた材料を組み合わせることによって、優れた密封性を実現することが可能となる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解質電池の構成について、図面を参照しながら説明する。

【0017】本発明の非水電解質電池は、例えば固体電解質電池、あるいはゲル状電解質電池であり、図1及び図2に示すように、正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質、またはゲル状電解質を配設してなる素電池1をラミネートフィルムよりなる封入材2に収容し、

周囲を熱溶着することにより封止されてなるものである。

【0018】上記素電池1には、素電池1を構成する負極と電気的に接続される負極端子リード3、及び正極と電気的に接続される正極端子リード4が設けられており、これら負極端子リード3、正極端子リード4は、封入材2の外方へと引き出されている。

【0019】本発明に用いられる封入材2は、例えば図3に示すように、金属薄膜21に対してプラスチックフィルム22、23を貼り合わせた構造となっており、最内層に位置するプラスチックフィルム22は、素電池1を封入する際の熱融着による封止を目的とするもので、熱融着層に相当する。

【0020】最外層であるプラスチックフィルム23は、ナイロンやポリエチレンテレフタレート(PET)等の強度的に優れたプラスチック材料が好ましく使用され、金属箔部分の腐食を防止し、封入剤の強度を保持できればその厚さは問わないが、例えばナイロンであれば30 μ m以上の厚さを有していることが好ましい。金属薄膜21はアルミニウムなど耐気体透過性に優れた金属材料が使用されるが、十分な耐気体透過性を維持するためには金属薄膜21の厚みは25 μ m以上あることが望ましい。

【0021】金属薄膜21より内側の層を形成するプラスチックフィルム22は、すべて同一のモノマーユニットを骨格に有するプラスチック材料で構成されている。同一のモノマーユニットを骨格に有することによって各プラスチック材料同士の界面の親和性が増し、接着剤を使用することなく、熱融着などの簡便な処理で連続した層を形成させることが可能となる。

【0022】これら金属薄膜21より内側の層22には、電池の密封性を維持するため、耐気体透過性に優れた層と、熱による融着性に優れた層が少なくとも1つつ必要となる。そのため、多層構造を形成するプラスチック材料の少なくとも1種類以上の材料において、厚さ25 μ mのフィルムを温度40℃、相対湿度90%の環境下に24時間置いたときの水蒸気透過量が10g/m²以下であるプラスチック材料であることが好ましく、前記値が6g/m²以下であることがより好ましい。また、多層構造を形成するプラスチック材料の少なくとも1種類以上の材料において、該材料の融点から5℃以内の範囲での動的粘弾性率が15%以下であることが好ましく、13%以下であることがより好ましい。動的粘弾性率がそれ以下、もしくは破断挙動を示す材料であると、融着度が悪く電池の密封性への信頼性が低下する。またそれ以上であると樹脂が流動し、熱融着部分の層構造が破壊される虞れがある。

【0023】図4は、上記プラスチックフィルム22の構成を模式的に示すものであり、複数の材料層22a、22b間には各材料層22a、22bを構成するプラス

チック材料が互いに混在する混在領域22cが形成され、プラスチックフィルム22は明瞭な界面を持たない連続した膜とされている。

【0024】ここで、最内層に位置する材料層22aは、例えば上記のような融点から5℃以内の範囲での動的粘弾性率が15%以下である材料により構成される。反対側の材料層22bは、厚さ25μmのフィルムを温度40℃、相対湿度90%の環境下に24時間置いたときの水蒸気透過量が10g/m²以下であるプラスチック材料により構成される。

【0025】上記項目を満足するプラスチック材料としては、ポリプロピレンを主骨格とするプラスチック材料が適しており、耐気体透過性に優れた層としては、ポリプロレンホモポリマー系で平均分子量が15万以上のものが好ましく、18万以上のものがより好ましい。また、熱融着性に優れた層としては、ポリプロピレンコポリマー系で、コポリマーの共重合体成分としてはポリエチレンが好ましく、ポリプロピレンに対するポリエチレンの含有量は3重量%以上、5重量%以下が好ましい。ポリエチレンの含有量がそれ以上であると耐電解液性及びフィルム成形時の強度的に問題が生じ、それ以下であると動的弾性率が十分に低くならない。

【0026】一方、上記素電池1であるが、例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池を考えた場合、高分子固体電解質に使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフオスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマー等、もしくはフッ素系ポリマーとして、例えばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)などおよびこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0027】正極活物質層または負極活物質層に積層されている固体電解質、またはゲル状電解質は、高分子化合物と電解質塩と溶媒、(ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤)からなる溶液を正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化したものである。正極活物質層または負極活物質層に積層された固体電解質、またはゲル状電解質は、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて固体化されている。架橋系の場合は、その後、光または熱で架橋して固体化される。

【0028】ゲル状電解質は、リチウム塩を含む可塑剤と2重量%以上～30重量%以下のマトリクス高分子からなる。このとき、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の成分として用いるこ

とができる。

【0029】ゲル状電解質を調整するにあたり、このような炭酸エステル類をゲル化するマトリクス高分子としては、ゲル状電解質を構成するのに使用されている種々の高分子が利用できるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0030】高分子固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系、アクリレート系、ポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0031】このようなゲル状電解質または高分子固体電解質に含有させるリチウム塩として通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができ、リチウム化合物(塩)としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】たとえば、塩化リチウム臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドリチウム、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆等を挙げることができる。

【0033】これらリチウム化合物は単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中でLiPF₆、LiBF₄が酸化安定性の点から望ましい。

【0034】リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル状電解質なら、可塑剤中に0.1～3.0モルで実施できるが、好ましくは0.5から2.0モル/リットルで用いることができる。

【0035】本発明の電池は、上記のようなゲル状電解質もしくは固体電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン電池と同様に構成することができる。

【0036】すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等

を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0037】正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活物質として用いて構成することができる。たとえばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 LiMO_2 （式中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上1.10以下である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種を併せて使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0038】上記素電池1の構造としては、固体電解質を挟んで正極、負極を交互に積層した積み重ね型、正極及び負極を固体電解質を挟んで重ね合わせ、これを巻き取った巻き取り型、正極及び負極を固体電解質を挟んで重ね合わせ、これを交互に折りたたんだ折り畳み型等を挙げることができ、任意に選定することができる。

【0039】また、本発明は、一次電池、二次電池のいずれにも適用可能であるが、特に非水電解液二次電池へ適用することで、大きな効果を得ることができる。

【0040】

*

	構造（各層の厚み：ミクロン）	電解質成分の揮発量（wt %）	水分侵入量（ppm）	外観
サンプル1	Ny/Al/(PP-CPP) (30/40/30)	2.5	230	変化なし
サンプル2	PET/LDPE/Al/LDPE (12/20/30/50)	75	1080	Al/LDPE界面が剥離
サンプル3	PET/Al/Ny/LDPE (30/40/20/50)	32	890	Ny/LDPE界面が一部剥離
サンプル4	Ny/Al/LDPE (30/40/25)	71	940	Al/LDPE界面が剥離
サンプル5	Ny/Al/PET/LDPE/PP (30/40/20/10/10)	22	770	LDPE/PP界面が一部剥離

【0048】表1から明らかなように、本発明の実施例に相当するサンプル1においては、外装材の厚さを薄く

*【実施例】次に、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づいて説明する。

【0041】評価に使用した素電池は、正極がコバルト酸リチウムと黒鉛、負極がグラファイト、正極集電体にアルミニウム箔、負極集電体に銅箔、固体電解質にポリフッ化ビニリデン（PVDF）を充填したサンドイッチ構造となっており、素電池の外寸は $5\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ 、容量は 450 mAh である。

【0042】この素電池を各封入材に端子が外部に取り出せるような形態で封入し、側面を 210°C 、 3.5 kgf/cm^2 、シール幅 5 mm で封止した。

【0043】封入材において、金属箔側の層となる第1層は、数平均分子量 $182,000$ 、融点 160°C のポリプロピレンホモポリマー（PP）を延伸して、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム状に成形加工した。また、融着層である第2層は数平均分子量 $155,000$ 、融点 143°C 、ポリエチレン含有量4重量%のポリプロピレンコポリマー（CPP）を延伸して、厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム状に成形加工した。このようにして成形された2枚のフィルムは、 200°C 、 5.0 kgf/cm^2 で圧着され、フィルムの界面が事実上存在しない連続した層のフィルム（PP-CPP：厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）が形成された。

【0044】成形されたフィルム（PP-CPP）は $40\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（Al）に押し出し式によって貼り合わせ、同様に $25\text{ }\mu\text{m}$ のナイロンフィルム（Ny）を張り合わせて封入材とした。

【0045】同様の手法により、外装材の構成を表1に示すように変え、サンプル1～5を作製した。なお、表1中、LDPEは低密度ポリエチレンを、PETはポリエチレンテレフタレートをそれぞれ表す。

【0046】以上のようにして作製したサンプル電池を 70°C の恒温槽で 500 時間保持した後、電解質成分の揮発量、水分侵入量を測定し、各層の剥離状況を観察した。結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

しても十分な密閉性が確保されており、電解質成分の揮発量や水分侵入量が極めて少ない。また、界面剥離も認

められない。

【0049】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、高い密封性・密着性を有し、かつ薄型である非水電解質電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される固体電解質電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図2】本発明が適用される固体電解質電池の一構成例*

*を示す概略斜視図である。

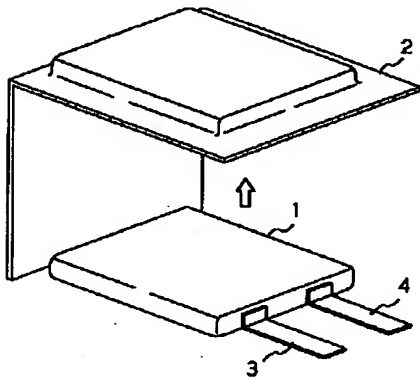
【図3】外装材の一構成例を示す断面図である。

【図4】熱融着層の一構成例を模式的に示す概略断面図である。

【符号の説明】

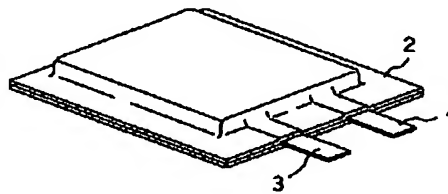
1 素電池、2 外装材、3 負極端子リード、4 正極端子リード、21 金属薄膜、22 プラスチックフィルム（熱融着層）

【図1】

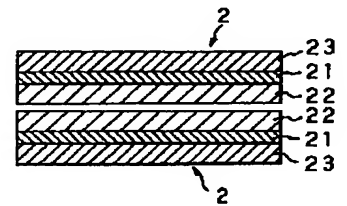


10

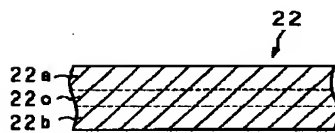
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA10 AA17 CC02 DD13 EE04
FF04 GG09 HH02 KK00 KK01
KK02 KK04
5H029 AJ15 AK03 AK05 AL02 AL06
AL07 AM11 AM16 BJ04 BJ12
BJ23 CJ05 DJ02 DJ03 EJ01
EJ12 EJ14 HJ00 HJ04 HJ14